



**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**16.03.94 Patentblatt 94/11**

Int. Cl.<sup>5</sup> : **C09D 5/44**

Anmeldenummer : **90123408.8**

Anmeldetag : **06.12.90**

**Wässriges Überzugsmittel für die Elektrotacklackierung und seine Verwendung bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen.**

Priorität : **09.12.89 DE 3940782**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**26.06.91 Patentblatt 91/26**

Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
**16.03.94 Patentblatt 94/11**

Benannte Vertragsstaaten :  
**DE ES FR IT**

Entgegenhaltungen :  
**EP-A- 0 259 181**  
**DE-A- 3 116 404**  
**GB-A- 1 157 974**  
**GB-A- 1 164 154**

Patentinhaber : **Herberts Gesellschaft mit  
beschränkter Haftung**  
**Christbusch 25**  
**D-42285 Wuppertal (DE)**

Erfinder : **Budde, Bettina**  
**Henkenbergstrasse 125**  
**W-4630 Bochum (DE)**  
Erfinder : **Grütter, Roland, Dr.**  
**Cordulastrasse 14**  
**W-5600 Wuppertal 1 (DE)**  
Erfinder : **Klein, Klausjörg**  
**Richard-Strauss-Allee 33**  
**W-5600 Wuppertal 2 (DE)**

Vertreter : **Türk, Gille, Hrabal, Lelfert**  
**Brucknerstrasse 20**  
**D-40593 Düsseldorf (DE)**

**EP 0 433 783 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Überzugsmittel zur Elektrotauchlackierung, enthaltend ein Bindemittel aus einem oder mehreren wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren filmbildenden Harzen, und gegebenenfalls einem oder mehreren üblichen Vernetzern für die filmbildenden Harze; sowie dispergierte Polymerteilchen und gegebenenfalls Pigmente, Lösemittel und/oder übliche lacktechnische Additive.

Die Elektrotauchlackierung ist ein bekanntes Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche von elektrisch leitenden Objekten, die z.B. aus Metall oder leitenden oder leitend gemachten Kunststoffen bestehen können. Dabei wird der zu beschichtende Gegenstand in ein wäßriges Beschichtungsbad getaucht, und im Falle der kathodischen Abscheidung als Kathode an eine Gleichstromquelle angeschlossen, wobei durch den fließenden Strom das Überzugsmittel auf der Werkstoffoberfläche abgeschieden wird. Das festhaftende Material wird dann durch Lufttrocknung oder Erhitzen physikalisch zum Verfließen gebracht und gegebenenfalls chemisch vernetzt, um eine homogene glatte steinschlagresistente Oberfläche zu erzeugen.

Die eingesetzten Elektrotauchlackierungs-Überzugsmittel bestehen im wesentlichen aus einem oder mehreren neutralisierbaren und danach wasserdispergierbaren elektrisch abscheidbaren Harzen, gegebenenfalls weiteren nicht allein wasserdispergierbaren Bindemitteln (Weichmachern) oder Vernetzern, speziellen Anreibharzen, Pigmenten und Füllstoffen, sowie gegebenenfalls benötigten Additiven und Hilfsstoffen. Über ein Variieren der Zusammensetzung der Harzbestandteile ist eine Beeinflussung der Filmeigenschaften, wie z.B. Korrosionsschutz, Verlauf Steinschlagfestigkeit oder Haftung möglich.

In der DE-B-26 50 611 wird die Beschichtung von Stahl-Verbundblechen mit einer Suspension eines in Wasser dispergierbaren Sols einer Metallverbindung mit einem organischen Kunstharzpulver beschrieben. Der aus dieser Suspension abgeschiedene Überzug wird durch Erhitzen unter zumindest zeitweiligem Aufschmelzen des Kunstharzpulvers ausgehärtet. Zur Haftungsverbesserung wird der Suspension ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymerisat zugesetzt.

In der EP-A-O 052 831 werden Elektrotauchlack-Überzugsmaterialien beschrieben, die aus mit Säure zu protonierenden und löslich zu machenden kationischen Kunstharzen bestehen und eindispersierten ionischen Kunststoffpulvern. Diese Kunststoffpulver können gegebenenfalls schon Pigmente und Füllstoffe enthalten. Auch diese Überzugsmittel schmelzen beim Einbrennen und Vernetzen auf und führen so zu einem glatten Überzug. Als eindispersierbare Kunst-

stoffpulver werden ionische Gruppen enthaltende Epoxidharze, Polyesterharze, Acrylharze, Polyurethanharze und Polyamidharze beschrieben.

Die in dieser Literatur beschriebenen Überzugsmittel haben den Nachteil, daß, um einen glatten Überzug zu erhalten, der Film bei dem Vernetzen über die Schmelztemperatur der Kunstharzpulver erhitzt werden muß.

In der EP-A-O 259 181 werden Überzugsmittel für die Elektrotauchlackierung auf der Basis von wasserdispergierbaren elektrisch abscheidbaren Harzen beschrieben, die Polymermikroteilchen mit einem Erweichungspunkt der mindestens 10 °C höher als die Badtemperatur liegt, mit einem Löslichkeitsparameter, der sich um nicht mehr als 1,0 vom Löslichkeitsparameter des wasserdispergierbaren Harzes unterscheidet, einem Brechungsindex, der sich um 0,02 bis 0,3 von dem des wasserdispergierbaren Harzes unterscheidet oder einer Vernetzungsdichte von 0,01 bis 5,05 mmol/g, enthalten. Diese Polymermikroteilchen enthalten an ihren Oberflächen ionische Gruppen mit der gleichen Polarität wie das wasserdispergierbare Harz. Der Zusatz der Polymermikroteilchen soll den Umgriff und die Dispersionsstabilität verbessern, dem Überzug einen matten Finish verleihen und die Fließfähigkeit bei Elektroabscheidung steuern. Bei den bekannten Elektrotauchlackierungsüberzügen treten jedoch verschiedene Nachteile auf, wie eine schlechte Kantenabdeckung, eine schlechte Haftung auf dem Untergrund oder von Nachfolgeschichten sowie eine unzureichende Schlagfestigkeit.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von wässrigen Überzugsmitteln zur Elektrotauchlackierung, die zu einer guten Haftung am Substrat oder zu Nachfolgeschichten führen, Überzüge mit glatter Oberfläche und guter Schlagzähigkeit (beispielsweise einem guten Steinschlagschutz) ergeben und die eine verbesserte Rheologie beim Einbrennen besitzen und so zu einer guten Kantenabdeckung führen.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch ein an der Kathode oder der Anode abscheidbares wäßriges Überzugsmittel gemäß dem eingangs definierten Gattungsbegriff, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es als dispergierte Polymerteilchen 5 bis 75 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil von filmbildendem Harz und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer an Polymerpulvern enthält, die bevorzugt frei von ionischen oder ionisierbaren Gruppen sind, mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 µm und einer Glasübergangstemperatur von  $\geq 70$  °C (gemessen nach DSC = Differential Scanning Calorimetry) enthält und die Polymerpulver aus

- a) einem oder mehreren vernetzten Harnstoff-Aldehyd-Harzen, Triazin-Aldehyd-Harzen und Phenol-Aldehyd-Harzen oder
- b) einem oder mehreren unvernetzten Homo-

oder Copolymeren von Acrylnitril und/oder Methacrylnitril mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes ( $\bar{M}_w$ ) von über 100000 und einem Gewichtsanteil von mindestens 70 % copolymerisiertem Acrylnitril, oder

c) Gemischen aus a) und b)

bestehen, die von dem im Überzugsmittel enthaltenen Bindemittel, wasserdispergierbaren filmbildenden Harz, Vernetzer, Anreibe- oder Lösemittel bis 80 °C nicht angelöst oder gequollen werden.

Die Polymerpulver werden dem Überzugsmittel in mit dem Bindemittel, dem wasserdispergierbaren filmbildenden Harz oder Vernetzer, insbesondere jeweils einem Teil davon, und/oder mit einem Anreibe- oder harz vermahlener Form zugesetzt.

Im Rahmen der Erfindung hat es sich gezeigt, daß durch den Zusatz der Polymerpulver zu den wäßrigen Überzugsmitteln Überzüge erhalten werden, die eine glatte Oberfläche zeigen und keine Oberflächenstörungen, wie beispielsweise Krater aufweisen. Zur Vermeidung von Kratern sind sonst üblicherweise Additive oder Pigmente zuzugeben, die den Verlauf des Films beim Einbrennen stören und zu einer deutlich rauhen Oberfläche führen. Ein zusätzlich auftretender Mangel ist häufig eine verschlechterte Nachfolgeschichthaftung. Diese Nachteile werden durch die vorliegende Erfindung ausgeräumt. Es hat sich im Rahmen der Erfindung darüber hinaus gezeigt, daß durch den erfindungsgemäßen Zusatz von Polymerpulvern ausgezeichnete Rheologieeigenschaften erzielt werden, was insbesondere durch den Zusatz von Harnstoff-Aldehyd-Harzpulvern, Triazin-Aldehyd-Harzpulvern und Phenol-Aldehyd-Harzpulvern erfolgt. Es wird so eine gleichmäßige Mattierung der Oberfläche erreicht, wobei gleichzeitig eine gute Kantenabdeckung erzielt wird. Über die Menge der eingesetzten Aldehyd-Harzpulver können diese Eigenschaften daher abgestuft werden. Ferner, wird, insbesondere durch den Zusatz der Polyacrylnitrilpulver (Homo- oder Copolymere) eine besonders gute Haftung vom Substrat oder zu Nachfolgeschichten erzielt. Darüber hinaus ergibt sich eine verbesserte Schlagzähigkeit, die insbesondere auch in der Kälte zu beobachten ist. Daher sind die erfindungsgemäßen Überzugsmittel besonders zur Ausbildung von Steinschlagschutzschichten beispielsweise im Kraftfahrzeugbau geeignet. Diese Eigenschaften treten auch bei Anwendung von Nachfolgeaufbauten auf. Über die eingesetzte Menge der Polyacrylnitrilpulver sind diese Eigenschaften optimal beeinflussbar.

Die verwendeten Polymermikroteilchen sollen vom Bindemittel, Anreibe- oder von im Bindemittel vorhandenen Lösemitteln bei Temperaturen bis zu 80 °C nicht angelöst oder angequollen werden. Unter Anwendungs- oder Herstellungsbedingungen sollen sie also unverändert vorliegen.

Die Glasübergangstemperatur beträgt  $\geq 70$  °C (gemessen nach DSC) und wird so gewählt, daß unter

den Herstellungs- und Applikationsbedingungen der Überzugsmittel eine Erweichung der vernetzten oder unvernetzten Polymerpulver nicht auftritt. Anderenfalls können Probleme beim Vermahlen (Anreiben) der Polymerpulver unter Bildung einer Paste entstehen, was zu einem nicht stabilen, inhomogenen Produkt führen kann. Ebenso wird dadurch ein Quellen der Polymerpulver vermindert.

Da bei der Herstellung von Überzügen ein Nacharbeiten der Grundierung nicht immer zu vermeiden ist, wie z.B. Schleifen, müssen die eingebrannten Filme geeignete Eigenschaften aufweisen, d.h. es soll z.B. beim Bearbeiten mit Schleifpapier eine ausreichende Standzeit gegeben sein. Ist die Erweichung der Polymerpulver bei zu niedrigen Temperaturen gegeben, so werden die Bearbeitungsmittel rasch unbrauchbar.

Ein Positiveffekt der hohen Glasübergangstemperatur ist auch im eingebrannten Film zu beobachten. Die Polymerpulver mit einer Glasübergangstemperatur von  $\geq 70$  °C ergeben nämlich eine gute Schlagfestigkeit.

Der Teilchendurchmesser der verwendeten Polymerpulver sollte im angegebenen Bereich von 0,1 bis 100 µm je nach der gewünschten zu erzielenden Schichtdicke ausreichend klein sein, damit im abgeschiedenen und eingebrannten Film eine homogene und glatte Oberfläche erzielt wird. Eine rauhe, unebene Oberfläche ergibt zwar häufig eine gute Haftung der Nachfolgeschichten, ist aber wegen der optischen Mängel z.B. für eine Automobilgrundierung nicht geeignet.

Die verwendeten Aldehyd-Harzpulver der erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind hoch vernetzt, und weisen keinen Schmelzpunkt auf. Die verwendeten Polyacrylnitrilpulver haben ein Molekulargewicht ( $\bar{M}_w$ ) von über 100000. Sie sind nicht chemisch vernetzt, sie haben aber keinen Schmelzpunkt, da sie sich bei Temperaturen oberhalb von 300 °C zersetzen, bevor sie schmelzen können. Die verwendeten Polymerpulver sind im wesentlichen chemisch inert, d.h. sie reagieren nicht mit den eingesetzten filmbildenden basischen Harzen.

Die verwendeten Polymerpulver können in üblicher, dem Fachmann bekannter und in der Literatur beschriebener Weise hergestellt werden. Sie können bereits bei der Herstellung als Pulver anfallen, die anschließend auf die gewünschte Korngröße vermahlen werden. Durch geeignete Reaktionsführung ist es aber auch möglich, von vornherein gewünschte Korngrößen zu erzielen. Die angefallenen Pulver können nach Abtrennung aus dem Reaktionsmedium eingesetzt werden, oder auch in Form von wäßrigen Suspensionen erhalten werden. Gegebenenfalls eingesetzte Suspensionen müssen nicht lagerstabil sein; sie können auch sedimentieren. Zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln werden sie zu einer wäßrigen Paste angerieben (vermahlen), die

längere Zeit stabil bleibt. Zum Anreiben können übliche Anreibe-Bindemittel, sowie ein Teil des Bindemittels oder auch ein Teil des filmbildenden Harzes oder Vernetzungsmittels verwendet werden.

Die Teilchengrößenverteilung der eingesetzten Polymerpulver ist in weiten Bereichen variabel. Über ihre Zusammensetzung können gegebenenfalls spezielle Eigenschaften, wie die Rheologie, gezielt beeinflusst werden. Es muß lediglich sichergestellt sein, daß der maximale Teilchendurchmesser nicht zu einer verschlechterten Oberfläche des abgeschiedenen eingebrannten Lackfilms führt.

Die verwendeten Polyacrylnitrilpulver können nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Beispiele für Verfahren sind die dem Fachmann geläufige Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von Acrylnitril oder Methacrylnitril, wie in "Chemische Technologie" von Winacker-Küchler, Band 6, Organische Technologie 2, Karl Hansa-Verlag München-Wien 1982 beschrieben. Die erfindungsgemäß verwendeten Polyacrylnitril-Polymerpulver enthalten mindestens 70 % Acrylnitril und/oder Methacrylnitril. Weiterhin können zur Herstellung der Copolymeren dem Acrylnitril und/oder Methacrylnitril ein oder mehrere copolymerisationsfähige Monomere zugesetzt werden. Beispiele sind Acrylester oder Methacrylester von C<sub>1</sub> bis C<sub>22</sub>-Alkoholen, z.B. Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Octylmethacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat, (Meth)Acrylsäureester von perfluorierten C<sub>1</sub> bis C<sub>22</sub>-Alkoholen, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, z.B. Styrol, Vinyltoluol, die Ester von Maleinsäure oder Fumarsäure mit C<sub>1</sub> bis C<sub>22</sub>-Alkoholen, Vinylchlorid, Ethylen und Butadien.

Weiterhin können beispielsweise ungesättigte Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäuren und ihre Ester als Comonomere eingesetzt werden, wie Crotonsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropylmethansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und deren Ester. Zu den geeigneten Comonomeren gehören ebenfalls ungesättigte primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine, wie z.B. Dimethylaminoneopentylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, 2-N-Morpholinoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylacrylat oder auch Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, wie z.B. Acrylamid, Dimethylmethacrylamid oder Methylbutylacrylamid.

Zusätzlich können auch andere funktionelle Monomere, die copolymerisierbar sind, eingesetzt werden. Sie können Hydroxy-, Silan- oder Epoxidgruppen enthalten, wie z.B. Vinyltrimethoxysilan, Vinyltributoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltris(methoxyethoxy)silan, Vinyltriacetoxysilan, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat oder auch Polyhydroxyethylacrylat.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylnitrilpulver sollen mindestens 70 Gew.-% (b zogen auf die eingesetzten Monomeren) Acrylnitril und/oder

Methacrylnitril enthalten., bevorzugt über 90 %. Durch Wahl der entsprechenden Monomere können Eigenschaften der Polyacrylnitrilpulver beeinflusst werden, wie z.B. die Glasübergangstemperatur. Ebenso kann das Schmelzverhalten beeinflusst werden. Die Teilchengrößenverteilung ist über das gewählte Herstellungsverfahren bzw. über die dabei benutzten Verfahrensparameter beeinflussbar.

Bei der Herstellung in wässriger Suspension werden üblicherweise geeignete nicht ionische, anionische oder kationische Emulgatoren mitverwendet. Ebenso können übliche Schutzkolloide eingesetzt werden, wie z.B. Celluloseether, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone. Das Starten einer radikalischen Polymerisation geschieht durch Einsatz von üblichen Radikalketten initiiierenden Verbindungen, wie z.B. Azoverbindungen, Peroxide, Perester und Percarbonate. Beispiele für übliche Initiatorsysteme sind Azoisobutyronitril, Benzoylperoxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Wasserstoffperoxid, Natriumpersulfat oder tert. Butylhydroperoxid.

Die Auswahl der Monomeren, Comonomeren und der üblichen Hilfsstoffe erfolgt so, daß die Anforderungen an das Polyacrylnitrilpulver, wie Teilchendurchmesser, Glasübergangstemperatur, Molekulargewicht, sowie Lösungsverhalten erreicht werden. Nach der Herstellung können die Polyacrylnitrilpolymere entweder in wässriger Suspension weiterverarbeitet (z.B. mit Pastenharz dispergiert) werden, oder sie werden zu Pulvern getrocknet und dann gegebenenfalls nach weiterem Vermahlen zu dem erfindungsgemäßen Zweck eingesetzt.

Die vernetzten Aldehyd-Polymerpulver können durch Reaktion von Harnstoff, Triazin und/oder Phenol mit Aldehyd, bevorzugt mit Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Verbindungen, hergestellt werden. Die Bedingungen hinsichtlich der eingesetzten Mengen an Reaktionspartnern, der Reaktionstemperatur und des Reaktionsmediums, in welcher die Reaktion durchgeführt wird, können so gewählt werden, daß vernetzte, unschmelzbare Massen entstehen. Dem Fachmann sind solche Bedingungen geläufig.

Vernetzte Triazin-Harze, wozu bevorzugt vernetzte Polymermassen aus Melamin-Aldehyd, Benzoguanamin-Aldehyd und Acetoguanamin-Aldehyd gehören, vernetzte Harnstoff-Harze und vernetzte Phenolharze werden z.B. in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band 2, Makromolekulare Stoffe, in den Kapiteln "Polyadditions- bzw. Polykondensationsprodukte von Carbonyl- und Thio-carbonylverbindungen auf den Seiten 193 bis 365 beschrieben.

Vernetzte Phenol-Aldehydharze werden z.B. auch unter dem Stichwort "Resit" beschrieben in "Chemie der Phenolharze" von K. Hultzsck, Springer-Verlag, 1950.

Erhalten unschmelzbare Polymermassen können

nen auf die gewünschte Teilchengröße gebracht werden, wobei Mahlprozesse mit bekannten Mahlaggregaten zur Teilchenzerkleinerung bevorzugt werden.

Die verwendeten Kunststoffpulver sind an der Oberfläche im wesentlichen frei von ionischen Gruppen, d.h. ionische Gruppen sind nicht notwendig für eine weitere Verarbeitung zu Elektrotauchlack-Überzugsmitteln. Die Pulver können jedoch auch ionische Gruppen bzw. saure oder basische Gruppen zur Erzielung von erwünschten Eigenschaften, wie z.B. verbesserte Dispersionsstabilität, enthalten. Kunstharzpulver mit sauren Gruppen können wie nichtionische Pulver für anodisch und kathodisch abscheidbare Elektrotauchlack-Überzugsmitteln, solche mit basischen Gruppen ebenfalls für anodisch und kathodisch abscheidbare Elektrotauchlack-Überzugsmittel verwendet werden.

Die Bindemittel für die an der Anode oder an der Kathode abscheidbaren Systeme sind die üblichen Elektrotauchlack (ETL)-Bindemittel oder Bindemittelgemische. Sie sind an der Kathode abscheidbar, wenn sie positiv geladene ionische oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten tragen. Sie sind an der Anode abscheidbar, wenn sie negativ geladene oder in negativ geladenen Gruppen überführbare Substituenten tragen.

Die Bindemittel für anodisch abscheidbare Tauchlacke (ATL) enthalten saure Basisharze, deren Säurezahl zwischen 35 und 300 liegen können, und deren zahlenmittlere Molmasse zwischen 300 und 10000 g/mol liegen kann. Als Säuregruppen treten  $\text{PO}_3\text{H}$ ,  $\text{-SO}_3\text{H}$  und/oder bevorzugt  $\text{-COOH}$  auf. Als Neutralisationsmittel werden basische Verbindungen eingesetzt, z.B. primäre, sekundäre oder tertiäre Amine mit aliphatischen und/oder aromatischen Resten sowie Ammoniak.

Basisharze sind beispielsweise Reaktionsprodukte aus Maleinsäureanhydrid mit trocknenden und halbtrocknenden fetten Ölen und mit synthetischen Ölen wie Polybutadienöl, Polyesterharze, Epoxidharzester, Polyurethanharze und Poly(meth)acrylatharze. Die Basisharze können selbst- oder fremdvernetzend sein. Als Vernetzungsmittel können Triazinharze, Phenolharze, und/oder blockierte Isocyanate eingesetzt werden. Bindemittel dieses Typs werden umfangreich in der Literatur, z.B. in der DE-A-28 24 418, beschrieben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen kathodisch abscheidbaren Tauchlacke (KTL) können die für die Elektrotauchlackierung üblichen Bindemittel und Vernetzer verwendet werden. Beispielsweise sind selbstvernetzende filmbildende basische Harze möglich, ebenso wie basische filmbildende Harze, die einen zusätzlichen üblichen Vernetzer benötigen, oder auch Mischungen davon. Es handelt sich dabei um Harz, die ionische oder nach Neutralisation ionische Gruppen enthalten.

Beispiele für die in den Beschichtungsbädern

eingesetzten Basisharze sind in EP-A-O 082 291, EP-A-O 234 395, oder EP-A-O 209 854 beschrieben. Es sind übliche primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden Aminoepoxidharze mit einer Aminzahl zwischen 45 bis 120 und einer Hydroxylzahl von 50 bis 500. Die Höhe der Aminzahl beeinflusst die Löslichkeit des Harzes, gleichzeitig auch die Güte der Oberfläche des eingebrannten Lackfilms. Die reaktiven Hydroxylgruppen und gegebenenfalls die reaktiven Aminogruppen sind für die Vernetzungsreaktion wesentlich. Ihre Anzahl beträgt mindestens 2, bevorzugt mindestens 4 pro Molekül. Ist der Vernetzungsgrad zu gering, so bleiben die Filme nach der Vernetzung gegen äußere Einflüsse empfindlich. Als Epoxidharze werden auch epoxidgruppenhaltige, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe verstanden, die durch Epoxidierung mit Persäuren herzustellen sind. Die Aminogruppen werden zweckmäßig durch Addition von NH-reaktiven Verbindungen mit den Epoxidgruppen des Harzes eingeführt. Sie sollten nicht im Überschuß eingesetzt werden, um mögliche Verunreinigung mit niedermolekularen NH-Produkten und Nebenreaktionen zu verhindern.

Weitere verwendbare Bindemittel sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von Bisphenolen, wie z.B. Bisphenol A oder Bisphenol F mit primären Aminen und Formaldehyd. Diese können mit einem üblichen halbverkappten Isocyanat als Reaktionsprodukt aus einem aliphatischen und/oder aromatischen Di- oder Polyisocyanat und einem primären Amin umgesetzt werden. Als Amin können aliphatische Amine und/oder Alkanolamine eingesetzt werden. Die Umsetzungsprodukte sollen durchschnittlich eine sekundäre Aminogruppe pro Molekül enthalten. Gegebenenfalls können vorhandene OH-Gruppen mit einer Epoxidverbindung und/oder weiteren Isocyanatgruppen umgesetzt werden.

Einsetzbare Bindemittel sind beispielsweise auch in der EP-A-O 261 385 beschrieben. Sie sind durch Copolymerisation von Glycidyl(meth)acrylaten oder Allylglycidylethern mit ungesättigten Monomeren zu erhalten. Als ungesättigte olefinische Monomere sind z.B. gesättigte lineare oder verzweigte Acryl- oder Methacrylsäureester zu verstehen, Styrol oder auch funktionalisierte Acrylsäure und/oder Methacrylsäureester. Die zur Löslichkeit notwendigen Aminogruppen können durch Umsetzen der Epoxidgruppe mit sekundären Aminen oder Aminoalkoholen eingeführt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht über Einpolymerisation von in der Estergruppe linearen oder cyclischen sekundären oder tertiären stickstoffhaltenden (Meth)Acrylverbindungen.

Die Harze können selbst- oder fremdvernetzend sein. Als Vernetzer geeignete Verbindungen sind z.B. Triazinharze, blockierte Isocyanate, umesterungs- oder umamidierungsfähige Vernetzer oder Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen geeignet. Diese

Vernetzer sind geläufig und in der Literatur beschrieben.

Vernetzer auf Triazinbasis sind z.B. in der EP-A-O 245 786 beschrieben. Geeignet Isocyanatverbindungen werden z.B. in "Farbe und Lacke", 12, 1983, Seite 928 ff. beschrieben. Es sind übliche Di- oder Polyisocyanate auf Basis von aliphatischen und/oder aromatischen Isocyanaten oder Gemische davon, die mit bekannten Blockierungsmitteln wie Alkoholen, Phenolen, Oximen, Lactamen, Hydroxymethacrylaten, Alkanolaminen, substituierten sekundären Aminen oder aromatischen Alkoholen umgesetzt werden. Vernetzer vom Umesterungs- oder Umamidierungstyp sind in der DE-A-34 36 345 beschrieben. Sie reagieren mit Bindemitteln, die aktive Wasserstoffatome tragende Heteroatome im Bindemittelsystem aufweisen, wie z.B. OH-, SH- und NH-Gruppen. Ebenso können sie durch Umsetzung mit Carbonsäureestern oder -amiden vernetzen.

Die Harze können als Einzelkomponente (selbstvernetzend) oder als Gemisch eingesetzt werden. Dazu werden sie als lösungsmittelhaltige Form mit der notwendigen Menge einer üblichen Säure, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Alkylphosphorsäure oder Milchsäure, partiell neutralisiert und können danach in Wasser dispergiert werden. Für besondere Zwecke können mehrbasige Säuren, wie Phosphorsäure oder Zitronensäure verwendet werden.

Bevorzugt werden basische Harze oder Mischungen von basischen Harzen, die zumindest zu 30 Gew.-% aus Aminoepoxidharzen bestehen. Besonders vorteilhaft sind solche Aminoepoxidharze auf der Basis von Bisphenol A-Aminoepoxiden. Diese werden dann mit üblichen verkappten Isocyanaten oder Umesterungshärtern oder einem Gemisch von beiden vernetzt.

Zur Einarbeitung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerpulver in die Überzugsmittel werden die Polymerpulver zu einer Paste angerieben (vermahlen). Hierbei ist es möglich die einzusetzenden Polymerpulver zusammen mit dem Bindemittel, dem wasserdispergierbaren filmbildenden Harz, dem Vernetzer oder Teilen davon und/oder einem Anreibe-harz (Pastenharz) zu einer Paste zu verarbeiten, wobei gegebenenfalls auch Lösungsmittel zugesetzt werden können. Dies erfolgt beispielsweise durch Dispergieren in einem schnellaufenden Rührwerk. Anschließend kann, gegebenenfalls auch nach Zwischenlagerung, auf einem geeigneten Aggregat vermahlen werden. Es können dann noch fehlende Bindemittel-, Harz-, Vernetzer-, Pigment und/oder Badbestandteile zugegeben und gegebenenfalls weiter vermahlen werden. Durch Neutralisation mit einer geeigneten Menge an Neutralisationsmittel und Wasserzusatz kann dann die gewünscht Überzugsmittelzusammensetzung erst lit werden.

Gemäß einer weiteren Verfahrensweise können zuerst die üblichen filmbildenden Harz nach Neutra-

lisation in die Wasserphase unter Bildung einer Lösung oder Dispersion überführt werden. Zu dieser Dispersion werden dann die Polymerpulver über eine Paste eingeführt.

Wenn die erfindungsgemäß verwendeten Polymerpulver nicht in dem Bindemittel, Bindemittelbestandteilen oder Teilen davon zu einer Paste angerieben werden, so werden Pastenharze bzw. Anreibe-harze eingesetzt, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Pigmentpasten als Anreibebindemittel verwendet werden. Derartige Anreibebindemittel werden beispielsweise in EP-A-O 107 088, EP-A-O 183 025 oder in der EP-A-O 270 877 beschrieben. Es handelt sich um Bindemittel, die ein hohes Benetzungsvermögen für Pigmente und Füllstoffe besitzen. Dabei sollen sie gut verträglich mit dem Bindemittel des wäßrigen Überzugsmittels sein und die Eigenschaften der Bindemittelmischung nicht verändern. Sie können gegebenenfalls über funktionelle Gruppen mit dem Bindemittel vernetzen.

Es sind beispielsweise Umsetzungsprodukte aus modifizierten Polyepoxiden, bevorzugt auf Basis von aliphatischen oder aromatischen Diolen, wie z.B. Polyalkylenglykol oder Bisphenol A oder Phenolnovolaken, mit primären und/ oder sekundären Aminogruppen von aliphatischen Mono- und/oder Diaminen. Diese Verbindungen können weiter modifiziert werden, z.B. zu Oxazolidinringen enthaltenden Verbindungen, oder über H-reaktive Gruppen, wie z.B. OH oder NH, mit isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt werden.

Weitere Beispiele sind Produkte auf Basis von Polyepoxidharzen aus aromatischen oder aliphatischen Diolen, die gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen, z.B. Ester- oder verkappte Isocyanatgruppen, modifiziert sind, die mit Polyphenolen umgesetzt werden können. Diese Verbindungen sind weiter mit primären oder sekundären oder tertiären Aminen umgesetzt, wie z.B. Alkylamine, Dialkylamine, Alkanolamine, Trialkylamine oder in der Seitenkette funktionalisierte Verbindungen.

Zur Löslichkeit der Anreibebindemittel sind in die Moleküle saure oder basische Gruppen eingeführt, die mit Neutralisationsmitteln (basisch oder sauer) löslich gemacht werden. Beispielsweise werden Aminogruppen eingeführt, die entweder mit einer üblichen Säure neutralisiert werden, oder durch Umsetzung in quartäre Ammoniumgruppen überführt werden. Über die Anzahl der sauren oder basischen Gruppen, z.B. der Aminofunktionalitäten, ist die Löslichkeit zu beeinflussen.

Ebenso hat die Anzahl der OH-Gruppen einen Einfluß auf die Dispergierbarkeit in Wasser.

Diese wäßrigen Pasten können beispielsweise hergestellt werden, indem man übliche in organischen Lösemitteln gelöste Pigmentanreibe-harz gegebenenfalls mit einer zur Neutralisation notwendigen Menge Säure versetzt, mit vollentsalztem Was-

ser und weiteren Hilfsstoffen, wie z.B. Netzmittel oder Lösungsmittel, in eine dünnviskose wäßrige Dispersion überführt, und dann mit einem schnellaufenden Rührwerk die Pigmente einarbeitet. Es ist auch möglich, einen Anteil des filmbildenden Harzes einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel enthalten neben den Polymerpulvern, den Bindemitteln und gegebenenfalls Vernetzern gegebenenfalls übliche lacktechnische Additive, Pigmente und Lösemittel. Als Pigmente können übliche Pigmente und Füllstoffe eingesetzt werden, z.B. Ruß, Titandioxid, feindisperses Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Metalleffektpigmente, organische und anorganische Farbpigmente, Korrosionsschutzpigmente wie Blei- und Chromatverbindungen. Die Pigmente und Füllstoffe können zusammen mit den erfindungsgemäß eingesetzten Polymerpulvern zu Pasten verarbeitet werden. Sie können jedoch auch getrennt davon zu Pigmentpasten verarbeitet werden, wobei die gleichen Bindemittel, Bindemittelbestandteile bzw. Pastenharze verwendet werden können, wie sie auch für das Anreiben der erfindungsgemäß eingesetzten Polymerpulver eingesetzt werden.

Die so hergestellten Pasten (Pasten mit den erfindungsgemäß eingesetzten Polymerpulvern, Pigmentpasten und/oder Polymerpulver und Pigmente enthaltenden Pasten) werden zur Einstellung einer brauchbaren Vermahlviskosität mit vollentsalztem Wasser oder Lösemittel versetzt und dann auf einem üblichen geeigneten Aggregat vermahlen. Gegebenenfalls können nach dem Dispergieren weitere Additive zugefügt werden. Die entstehenden Pasten sind wäßrig und haben ein geringes spezifisches Gewicht. Sie besitzen einen hohen Festkörper, weisen aber eine hohe Lagerstabilität in bezug auf Sedimentation und Viskosität auf.

Aus einer wäßrigen Dispersion der Bindemittel und den Pigmentpasten können dann Elektrotack-Beschichtungsbäder angesetzt werden. Diese werden mit Wasser auf den gewünschten Festkörpergehalt verdünnt und können danach auf dem Fachmann bekannte Art und Weise als Beschichtungsbäder für metallische oder leitende Substrate eingesetzt werden. Nach dem Verfließen der abgeschiedenen Filme und dem Vernetzen entstehen dichte, homogene Elektrotacklacküberzüge. Diese zeichnen sich durch eine gute Oberfläche, durch eine gute Kantendeckung, durch ein gutes Steinschlagverhalten und durch eine geringe Dichte aus. Durch die geringe Dichte der Überzugsbäder ist die Neigung zur Sedimentation sehr gering und die Ergiebigkeit sehr hoch.

Das Verfließen und das Vernetzen kann bei Raumtemperatur oder bei höherer Einbrenntemperatur stattfinden. Weiterhin ist es möglich, auf diese Lackschicht eine (oder mehrere) weitere Schicht aufzubringen. Die Vernetzung kann nach jeder einzelnen Lackschicht erfolgen, oder es wird naß-in-naß

beschichtet und ein einziger Einbrennvorgang durchgeführt.

Beispielsweise können auf die erfindungsgemäß aus wäßriger Lösung oder Dispersion elektrisch abgeschiedene Schicht vor oder nach dem Einbrennvorgang ein Decklack, oder ein Füller und weitere Schichten appliziert werden. Für Automobil-Karosserien, deren Lackierungen einen Metalleffekt aufweisen soll, ist folgender Lackaufbau geeignet: kathodisch abgeschiedene Elektrotackgrundierung, Füller (wäßrig oder nicht-wäßrig), Aluminiumteilchen und Pigmente und/oder Farbstoffe enthaltender Basislack (wäßrig oder nicht-wäßrig) und transparenter Decklack (wäßrig, nicht-wäßrig oder aus Lackpulver). Auf die Grundierung kann gegebenenfalls vor dem Applizieren des Füllers ein wäßriger oder nicht-wäßriger Steinschlagschutz-Zwischengrund appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind neben der Eignung für die Lackierung von Automobilkarossen auch als Industrielacke geeignet, beispielsweise für die Lackierung von Kühlschränken, Waschmaschinen, Büromöbeln, landwirtschaftlichen Maschinen, Baumaschinen, Schrauben, Federn und Kraftfahrzeug-Zubehörteile.

In den folgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben und Teile (T) auf das Gewicht. Der Festkörper wird analog DIN 53 bei 150°C bestimmt.

#### Herstellung von Bindemitteln:

##### **Beispiel 1**

Gemäß EP-A-12 463 werden 391 g Diethanolamin, 189 g 3-(N,N-Dimethylamino)-propylamin und 1147 g eines Adduktes aus 2 mol Hexandiamin-1,6 und 4 mol Glycidylester der Versäure (Cadura<sup>®</sup> E 10 von Shell) zu 5273 g Bisphenol A Epoxydharz (Epoxidäquivalentgewicht ca. 475) in 3000 g Ethoxypropanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Std. unter Rühren bei 85°C bis 90°C gehalten und danach eine Stunde bei 120°C. Anschließend wird mit Ethoxypropanol auf einen Festkörper von 60 % verdünnt.

##### **Beispiel 2**

Es werden 228 Teile Bisphenol A (1-mol) mit 260 Teilen Diethylaminopropylamin (2 mol) und 66 Teilen Paraformaldehyd (91 %; 2 mol) in Gegenwart von 131 Teilen Toluol als Azeotropschleppmittel bis zur Abtrennung von 42 Teilen Reaktionswasser umgesetzt. Nach Addition von 152 Teilen Diethylenglykoldimethylether und Kühlen des Produktes auf 30°C werden innerhalb von 45 Min. 608 Teile (2-mol) eines mit 2-Ethylhexanol halbblockierten Toluylendiisocyanats zugegeben. Nach Erreichen eines NCO-Wertes von praktisch null werden 1400 Teile dieser Lösung mit i-

ner Lösung von 190 Teilen eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (Epoxidäquivalentgewicht ca. 190) und 250 Teilen (1 mol) eines Glycidylesters einer gesättigten tertiären C<sub>9</sub> bis C<sub>11</sub> Monocarbonsäure in 389 Teilen Diethylenglykoldimethylether versetzt und bei 95°C bis 100°C bis zu einem Epoxidwert von 0 umgesetzt.

### Beispiel 3

a) 832 Teile des Monocarbonats von Epicote 828 werden mit 830 T. Capa 205 und 712 T. Diglykoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140 °C mit ungefähr 0,3 % BF<sub>3</sub>-Etherat zur Reaktion gebracht bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu diesem Produkt (Festkörper 70 %, 2 Äquivalente Carbonat) werden bei 40 bis 80 °C in Gegenwart von 0,3 % Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 174 T. Toluylendiisocyanat (2 Äquivalente NCO) mit 137 T. 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) mit einem NCO-Gehalt von ca. 12,8 % gegeben. Es wird bis zu einem NCO-Wert von ca. null umgesetzt und dann mit Diglykoldimethylether auf ca. 70 % Festkörper eingestellt.

b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats auf Basis Epicote 1001<sup>R</sup> werden bei 60 bis 80 °C 618 T. eines Umsetzungsproduktes aus 348 T. Toluylendiisocyanat (80 % 2,4 Isomeres; 20 % 2,6 Isomeres) mit 274 T. 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Katalysator mit einem Rest-NCO-Gehalt von 12,8 % langsam zugegeben unter Katalyse von 0,3 % Triton B<sup>R</sup>. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 fortgesetzt. Das Produkt hat einen Feststoffgehalt von 70 %. Zu 860 Teilen Bisexamethylen-triamin in 2315 T. Methoxypropanol gelöst werden bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C 622 T. des Umsetzungsproduktes aus 137 T. 2-Ethylhexanol mit 174 T. Toluylendiisocyanat unter Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3 %) zugegeben (NCO-Gehalt ca. 12,8 %) und bis zu einem NCO-Gehalt von ungefähr 0 umgesetzt. Dann werden 4737 T. des Umsetzungsproduktes b) und 3246 T. des Reaktionsproduktes a) (jeweils 70 % in Diglykoldimethylether) zugegeben und bei 60 bis 90 °C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt hat einen Festkörper von 60 %.

### Beispiel 4

768 g Trimellithsäureanhydrid und 2000 g eines Glycidylesters einer verzweigten, tertiären C<sub>10</sub>-Monocarbonsäure (Cadura E10<sup>R</sup>) werden vorsichtig un-

ter Rühren auf 190 °C erhitzt, wobei ab 90 °C eine exotherme Reaktion beginnt. Das Reaktionsgut wird auf 140 °C gekühlt und mit 2,75 g N,N-Dimethylbenzylamin versetzt. Das Reaktionsgut wird auf 145 °C gehalten bis eine Säurezahl unter 3 mg KOH/g erreicht wird. Wenn nötig, wird eine berechnete Menge Cadura R E10 zusätzlich zugegeben. Das Umsetzungsprodukt wird mit 2-Butoxyethanol auf 80 % Festkörper verdünnt.

### Beispiel 5

Zu 431 g einer Lösung (75 % in Ethylacetat) eines Umsetzungsproduktes aus 3 mol Toluylendiisocyanat mit 1 mol Trimethylolpropan (Desmodur L<sup>R</sup>) werden bei 70 °C langsam unter Rühren 160 g Caprolactam zugefügt. Die Reaktionsmischung wird danach bei 70 °C gehalten, bis der NCO-Gehalt praktisch auf null gesunken ist. Dann wird 2-Butoxyethanol (204 g) zugegeben und das Ethylacetat über eine Kolonne bis zu einem Festkörper von 70 % abdestilliert.

### Beispiel 6

647 g eines Reaktionsproduktes aus 800 g Lackeindöl und 200 g Maleinsäureanhydrid (mischen und erhitzen auf 200 °C unter Inertgas, bis eine Probe mit Dimethylamin keine Farbreaktion ergibt) werden mit 162 g Kolophonium-Maleinsäureanhydrid-Glycerinester (Alresat KM 201<sup>R</sup>) eine Stunde lang bei 160 °C umgesetzt und unter 100 °C in 82 g Triethylamin neutralisiert. Das entstandene Produkt wird in 1946 g Wasser dispergiert.

### Herstellung von Bindemitteldispersionen:

### Beispiel 7

Es wird aus 300 g eines Harzes nach Beispiel 1 und 700 g nach Beispiel 2 (bezogen auf den Festkörper) eine Mischung hergestellt. Diese wird durch Destillation weitgehend von Lösungsmittel befreit, mit 45 g Milchsäure (50 %) versetzt und in der Wärme mit vollentsalztem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörpergehalt von ca. 43 % umgewandelt.

### Beispiel 8

Es werden 550 g eines Harzes nach Beispiel 1, 79 g eines Harzes nach Beispiel 4 und 1740 g eines Harzes nach Beispiel 3 gemischt. Diese Mischung wird durch Destillation im Vakuum weitgehend von Lösemitteln befreit, unter Rühren mit 63,5 g 20 % Ameisensäure versetzt und dann durch verdünnen mit vollentsalztem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper von ca. 38 % überführt.



Herstellung von Pigmentpasten:**Beispiel 9**

Zu 110 g 2-Butoxyethanol, 10 g 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol, 11 g Essigsäure, 310 g eines Bindemittel nach EP-A-O 183 025, Beispiel 3, (55 % in 2-Butoxyethanol) und 340 g vollentsalztem Wasser werden unter gutem Rühren 180 g Dibutylzinnoxid und 295 g basisches Bleisilikat gegeben. Diese Paste wird mit ca. 100 g Ethoxypropanol auf eine geeignete Viskosität eingestellt und dann auf einer Perlmühle auf die nötige Korngröße vermahlen.

**Beispiel 10**

Zu 233 g eines Pastenharzes nach EP-A-O 183 025, Beispiel 3, 55 % in 2-Butoxyethanol werden unter einem schnellaufenden Rührer 9,5 g Ameisensäure (50 %), 518 g eines handelsüblichen vernetzten Harnstoff-Formaldehyd-Pulvers mit einer Glasübergangstemperatur von 85°C und einer Korngröße von <1 bis 22 µm gegeben und mit 1150 g vollentsalztem Wasser versetzt und auf einer Perlmühle vermahlen. Nach der Vermahlung werden unter weiterem guten Rühren 730 g einer Paste nach Beispiel 9 und 1150 g vollentsalztes Wasser zugegeben. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste, deren Festkörper gegebenenfalls eingestellt werden kann.

**Beispiel 11**

Es wird wie in Beispiel 10 verfahren mit der Maßgabe, daß nur 345 g Harnstoff-Formaldehyd-Pulver und zusätzlich 173 g eines handelsüblichen Polyacrylnitrilpulvers mit einem Gehalt von ca. 7 % Acrylsäuremethylester, mit einer Tg (nach DSC) von über 90°C, einem Molekulargewicht von >100000 und einer Korngröße von <1 bis 95 µm verwendet werden. Die erhaltene Paste wird entsprechend auf die nötige Kornfeinheit vermahlen und mit Wasser auf eine geeignete Lagerviskosität eingestellt.

**Beispiel 12**

Es wird wie in Beispiel 10 verfahren, mit der Änderung, daß nur 172 g eines Harnstoff-Formaldehyd-Pulvers eingesetzt werden zusammen mit 72 g eines hochmolekularen handelsüblichen Polyacrylnitrilpulvers mit ca. 0,7 % Acrylsäuremethylester als Comonomer mit einem Molekulargewicht von 400000, einer Tg (nach DSC) von 75°C und einer Korngrößenverteilung zwischen 3 und 12 µm, und 174 g Titandioxid. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste.

**Beispiel 13**

Es werden 175 g eines Pastenharzes nach EP-A-O 183 025, Beispiel 3 (55 % in Butylglykol), mit 5 g Essigsäure (100 %), 800 g vollentsalztes Wasser, 300 g einer Paste nach Beispiel 9, 400 g eines Polyacrylnitrilpulvers analog Beispiel 12 und 30 g Ruß an einem schnellaufenden Rührwerk, z.B. einem Dissolver gemischt. Nach Einstellen der Viskosität mit ca. 60 g Wasser wird auf einer Perlmühle auf die nötige Kornfeinheit vermahlen, gegebenenfalls kann die Lagerviskosität noch nachträglich eingestellt werden.

Herstellung und Anwendung eines anodisch abscheidbaren Lackes:**Beispiel 14**

Es werden 500 g eines Harzes nach Beispiel 6 mit 48 g eines Harnstoff-Formaldehyd-Pulvers analog Beispiel 10 und mit 72 g eines Polyacrylnitrilpulvers analog Beispiel 11 vermischt und auf einer Perlmühle vermahlen. Danach wird weiter mit 1100 g des Bindemittels nach Beispiel 6 verdünnt und mit 1400 g vollentsalztem Wasser ein anodisch abscheidbarer Lack hergestellt. Dieser Lack wird unter üblichen Bedingungen abgeschieden. Es entsteht ein homogener glatter sowie elastischer Film.

Herstellung und Anwendung von kathodisch abscheidbaren Lacken:**Beispiel 15**

Es werden 1100 g einer Dispersion nach Beispiel 7 mit 1540 g vollentsalztem Wasser verdünnt und dazu unter gutem Rühren 360 g einer Paste nach Beispiel 10 gegeben. Es werden nach bekannter Art und Weise an der Kathode Stahlbleche beschichtet und bei 180 °C in 30 Min. eingebrannt.

Die Filmoberfläche (20 µm) ist glatt, homogen und gleichmäßig matt. Die Kanten der Substrate sind gleichmäßig bedeckt.

**Beispiel 16**

Es werden 1100 g einer Dispersion nach Beispiel 7 mit 1540 g vollentsalztem Wasser verdünnt und unter Rühren mit 360 g einer Paste nach Beispiel 11 versetzt. Es werden Stahlbleche an der Kathode beschichtet, und wie im Beispiel 15 eingebrannt zu einer Filmstärke von ca. 20 µm. Der Film ist glatt, zähelastisch und gleichmäßig halbmatt.

**Beispiel 17**

Es werden 1250 g einer Dispersion nach Beispiel 8 mit 1200 g vollentsalztem Wasser verdünnt und da-

nach mit 360 g einer Paste nach Beispiel 12 versetzt. Mit Wasser wird ein Festkörper von ca. 19 % eingestellt. Aus diesem kathodischen Tauchlack (KTL) - Bad werden Stahlbleche beschichtet und analog Beispiel 15 vernetzt. Die Trockenschichtstärke beträgt ca. 30 µm. Die Oberfläche ist homogen, glatt, zähelastisch und halbmatt. Die Haftung zum Untergrund ist gut.

#### Beispiel 18

Es werden am Dissolver 550 g Bindemittel von Beispiel 1, 31 g Bindemittel von Beispiel 4 und 169 g Bindemittel von Beispiel 5 mit 3,7 g Ameisensäure (50 %) pro 100 g Festkörper gemischt; 400 g einer Paste nach Beispiel 13 zugegeben und dann langsam mit 1900 g vollentsalztem Wasser verdünnt. Nach Rühren für mindestens 24 Std. werden Stahlbleche beschichtet und bei 165 °C in 30 Min. eingebrannt. Die Oberfläche ist homogen, glatt und zähelastisch.

#### Patentansprüche

1. Wäßriges Überzugsmittel zur Elektrotauchlackierung, enthaltend ein Bindemittel aus einem oder mehreren wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren filmbildenden Harzen, und gegebenenfalls einem oder mehreren üblichen Vernetzern für die filmbildenden Harze; sowie dispergierte Polymerteilchen und gegebenenfalls Pigmente, Lösemittel und/oder übliche lacktechnische Additive,  
dadurch gekennzeichnet, daß es als dispergierte Polymerteilchen 5 bis 75 Gew.-% bezogen auf den Festkörperanteil von filmbildendem Harz und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer an Polymerpulvern enthält, mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 µm und einer Glasübergangstemperatur von  $\geq 70$  °C und die Polymerpulver aus
  - a) einem oder mehreren vernetzten Harnstoff-Aldehyd-Harzen, Triazin-Aldehyd-Harzen und Phenol-Aldehyd-Harzen, oder
  - b) einem oder mehreren unvernetzten Homo- oder Copolymeren von Acrylnitril und/oder Methacrylnitril mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes ( $\overline{M}_w$ ) von über 100000 und einem Gewichtsanteil von mindestens 70 % copolymerisiertem Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, oder
  - c) Gemischen aus a) und b),
 bestehen, die dem Überzugsmittel in mit dem Bindemittel, dem wasserdispergierbaren filmbildenden Harz oder Vernetzer und/oder mit einem Anreibe harz vermahlener Form zugesetzt wurden, wobei das Überzugsmittel und das Anreibe harz frei von Anteilen sind, die das Polymerpulver

bei Temperaturen bis zu 80 °C anlösen oder quellen.

2. Wäßriges Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerpulver im wesentlichen frei von ionischen oder ionisierbaren Gruppen sind.
3. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtaufbaus auf einem elektrisch leitfähigen Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß eine Grundierungsschicht aus einem wäßrigen Überzugsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2 elektrophoretisch abgeschieden wird, worauf eine oder mehrere Füller- und/oder Lackschichten appliziert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierungsschicht vor dem Applizieren der weiteren Füller- und/oder Lackschichten eingebrannt wird.
5. Verwendung der wäßrigen Überzugsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2 zur kathodischen Elektrotauchlackierung.
6. Verwendung nach Anspruch 5 zur Herstellung von Grundierungen für Mehrschichtlackierungen.

#### Claims

1. An aqueous coating agent for electrodeposition, containing a binder made of one or more water-soluble or water-dispersible film-forming resins and optionally one or more conventional cross-linkers for the film-forming resins; as well as dispersed polymer particles and optionally pigments, solvents and/or conventional lacquer-technological additives, characterized in that it contains as dispersed polymer particles 5 to 75 wt%, relative to the solids component, of film-forming resin and optionally present cross-linker on polymer powders, with an average particle diameter of 0.1 to 100 µm and a glass transition temperature of  $\geq 70$  °C and the polymer powders consist of
  - a) one or more cross-linked urea-aldehyde resins, triazine-aldehyde resins and phenol-aldehyde resins, or
  - b) one or more non cross-linked homo- or copolymers of acrylonitrile and/or methacrylonitrile with a weight-average molecular weight ( $\overline{M}_w$ ) of more than 100,000 and with at least 70 wt% of copolymerized acrylonitrile and/or methacrylonitril or
  - c) mixtures of a) and b),

- which have been added to the coating agent in a form that has been ground with the binder, the water-dispersible film-forming resin or cross-linker and/or with a grinding resin, wherein the coating agent and the grinding resin are free from components that at temperatures up to 80 °C begin to dissolve the polymer powder or swell it.
2. An aqueous coating agent according to Claim 1, characterized in that the polymer powder is essentially free from ionic or ionizable groups.
  3. A process for the production of a multicoat structure on an electrically conductive substrate, characterized in that a primer coat of an aqueous coating agent according to Claim 1 or 2 is electrophoretically deposited, whereupon one or more coats of filler and/or lacquer are applied.
  4. A process according to Claim 3, characterized in that the primer coat is stoved before the application of the further filler and/or lacquer coats.
  5. The use of the aqueous coating agent according to Claim 1 or 2 for cathodic electrodeposition.
  6. The use according to Claim 5 for the production of primer coats for multicoat lacquer systems.

#### Revendications

1. Composition aqueuse de revêtement pour électrodéposition contenant un liant constitué d'une ou plusieurs résine(s) filmogène(s) soluble(s) dans l'eau ou dispersible(s) dans l'eau et éventuellement d'un ou plusieurs agent(s) de réticulation usuel(s) pour les résines filmogènes, ainsi que des particules de polymères dispersées et éventuellement des pigments, des solvants et/ou des additifs usuels dans la technique des vernis, caractérisée en ce qu'elle contient, comme particules de polymères dispersées, 5 à 75% en poids, rapporté à la part de matière solide de la résine filmogène et de l'agent de réticulation éventuellement présent, de poudres de polymères ayant un diamètre moyen de particules allant de 0,1 à 100 µm et une température de transition vitreuse égale ou supérieure à 70°C et les poudres de polymères étant constituées
  - a) d'une ou plusieurs résine(s) urée-aldéhyde, triazine-aldéhyde et phénol-aldéhyde réticulée(s) ou
  - b) d'un ou plusieurs homo- ou copolymère(s) non réticulé(s) d'acrylonitrile et/ou de méthacrylonitrile ayant un poids moléculaire moyen (Mw) supérieur à 100 000 et une proportion pondérale d'au moins 70% d'acrylonitrile

et/ou de méthacrylonitrile copolymérisé ou c) des mélanges de a) et de b), lesdites poudres étant ajoutées à la composition de revêtement sous forme broyée avec le liant, la résine filmogène dispersible dans l'eau ou l'agent de réticulation et/ou une résine broyée, la composition de revêtement et la résine broyée ne contenant pas de constituants qui jusqu'à une température de 80°C provoqueraient une dissolution ou un gonflement des poudres de polymères.

2. Composition aqueuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que les poudres de polymères ne comportent pas pour l'essentiel de groupes ioniques ou ionisables.
3. Procédé pour la réalisation d'un revêtement à couches multiples sur un substrat électriquement conducteur, caractérisé en ce que l'on dépose électrophorétiquement une couche de fond constituée d'une composition aqueuse de revêtement selon la revendication 1 ou 2, et en ce que l'on applique ensuite une ou plusieurs couche(s) de charge et/ou de vernis.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la couche de fond est soumise à une cuisson avant que soient appliquées les autres couches de charge et/ou de vernis.
5. Utilisation des compositions aqueuses de revêtement selon la revendication 1 ou 2 pour la réalisation de revêtements par électrodéposition cathodique.
6. Utilisation selon la revendication 5 pour la réalisation de couches de fond pour les revêtements à couches multiples.

**European Patent Office**

**11** Print number: 0 433 783 B1

**12**

**European Patent (examined)**

**46** Date printed:  
03/16/94 *Patentblatt* (bulletin) 94/11

**61** Int. Cl.<sup>5</sup>: C09D 5/44

**21** Application no.: 90123406.8

**22** Application date: 12/06/90

**54** Aqueous coating agent for electro-deposition and its application in the manufacture of multi-coat lacquers.

**30** Priority: 12/09/89 DE 3940782

**73** Patent holder: Harberts GmbH  
Christbusch 25  
D-42285 Wuppertal (DE)

**45** Date application printed:  
06/26/91 *Patentblatt* 91/26

**46** Notification disclosure for granted patent:  
03/16/94 *Patentblatt* 94/11

**72** Inventor: Budde, Bettina  
Henkenbergstrasse 125  
W-4630 Bochum (DE)  
Inventor: Gruetter, Roland, Dr.  
Cordulastrasse 14  
W-5600 Wuppertal 1 (DE)  
Inventor: Klein, KlausJoerg  
Richard-Strauss-Allee 33  
W-5600 Wuppertal 2 (DE)

**84** Designated contractual countries:  
DE ES FR IT

**56** Comparisons:  
EP-A-0 259 181  
DE-A-3 116 404  
GB-A-1 157 974  
GB-A-1 164 154

**74** Representative: Tuerk, Gille, Hrabal, Leifert  
Brucknerstrasse 20  
D-40593 Duesseldorf (DE)

Remarks: Within nine months after notification disclosure for the granting of the European patent, anyone may file an objection against the granted European patent at the European Patent Office. The objection shall be justified and submitted in writing. It is considered recorded when the protest fee has been paid (Art. 99(1) European Patent Convention).

**Column 1****Description**

The invention relates to an aqueous coating agent for electrodeposition, containing a binder comprised of one or more water-soluble or water-dispersible, film-forming resins, and if necessary one or more conventional crosslinkers for the film-forming resins; as well as dispersed polymer particles and if necessary pigments, solvents, and/or conventional lacquer additives.

Electrodeposition is a well-known process to coat the surfaces of electricity-conducting objects that may be made of metal, conductive material or plastics made conductive, for example. In doing so, the object to be coated is immersed in an aqueous coating bath and in the event of cathodic deposition, connected to a DC current source, whereby the coating agent is deposited on the material surface by the flowing current. The adhering material is then made to blend by means of air-drying or physical heating and chemically crosslinked if applicable, in order to produce a homogenous, smooth surface that is resistant to stone-chip impacts.

The electro-deposition coating agents implemented essentially consist of one or more neutralized and then water-dispersible, electrically depositable resins, and if necessary, other not alone water-dispersible binders (softeners) or crosslinkers, specialized pulverized resins, pigments, and fillers, as well as any required additives and adjuvants. By varying the composition of the resin components, one can influence the film properties, such as corrosion protection, rock chip impact resistance properties, or adhesion.

DE-B-26 50 611 describes the coating of composite steel plates with a suspension of a water-dispersible [illegible] of a metal compound with an organic synthetic resin powder. The coating deposited from this suspension is hardened by heating to at least the melting point of the synthetic resin powder. To improve adhesion, a water-soluble or water-dispersible polymerisate is added to the suspension.

EP-A0 052 831 describes electro-deposition coating agents that consist of cationic synthetic resins that can be protonized and made soluble using acid, and dispersed-in ionic synthetic resin powders. These synthetic powders may already contain pigments and fillers, if applicable. These coating agents also melt when baked and crosslinked, and thus result in a smooth coating.

Dispersible synthetic powders

**Column 2**

include ionic groups containing epoxy resins, polyester resins, acrylate resins, polyurethane resins, and polyamide resins.

The coating agents described in these sources have the disadvantage that in order to obtain a smooth coat, the film must be heated above the melting point of the synthetic resin powders during crosslinking.

EP-A-0 259 181 describes coating agents for electro-deposition based on water dispersible, electrically depositable resins that contain polymer microparticles with a softening point that is at least 10 degrees C higher than the bath temperature, a solubility parameter that is not more than 1.0 within the water solubility parameters of the water-dispersible resins, an index of refraction that differs by 0.02 to 0.3 to the water-dispersible resins' index of refraction or a crosslinking density of 0.01 to 5.05 mmol/g. These polymer microparticles contain on their surface ionic groups with the same polarity as the water dispersible resin. The addition of the polymer microparticles is intended to improve the wrap-around and dispersion stability, to give the coating a matte finish, and to control the flow ability during electro-deposition. However, various disadvantages appear in the known electro-deposition coatings, such as poor edge covering, poor adhesion on the substrate or to subsequent coats, as well as insufficient impact resistance.

Therefore, the task of this invention is to provide aqueous coating agents for electro-deposition, which result in good adhesion on the substrate or to subsequent coats, provide coatings with smooth surfaces and good impact resistance (for example, good resistance to rock chip strikes), and that have an improved rheology at baking, thereby resulting in good edge covering.

It has proven itself that this task can be solved by an aqueous coating agent depositable at the cathode or anode according to the generic terms defined in the introduction, characterized in that it contains 5 to 75% polymer powders, by weight in relation to the solids content of film-forming resin and if applicable existing crosslinkers, as dispersed polymer particles, which are preferentially free of ionic or ionizable groups, with an average particle diameter of 0.1 to 100  $\mu\text{m}$  and a glass transition temperature of  $\geq 70$  degrees C (measured according to Differential Scanning Calorimetry (DSC)) and the polymer powders consist of

- a) One or more crosslinked urea-aldehyde resins, triazine-aldehyde resins and phenol-aldehyde resins or
- b) One or more non-crosslinked

**Column 3**

homo- or copolymers of acrylonitrile and/or methacrylonitrile with a weight average molecular weight of over 100,000 and a weight percentage of at least 70% copolymerized acrylonitrile, or

c) Combinations of a) and b)

which are not released or drawn out by to 80 degrees C from the binder, water dispersible film-forming resin, crosslinker, pulverized resin, or solvent contained in the coating agent.

The polymer powders are added to the coating agent in pulverized form with the binder, water-dispersible, film-forming resin or crosslinker, especially a portion of each respectively, and/or with a pulverized resin.

The scope of the invention has shown that by adding polymer powder resin to the aqueous coating agents, coats are obtained that reveal a smooth surface and no surface flaws, such as craters. To avoid craters, one must typically add additives or pigments that disturb the distribution of the film during baking and result in a significantly rougher surface. An additional shortcoming that appears is a frequently deteriorated adhesion of subsequent coats. These disadvantages are avoided by this invention. The scope of the invention has also shown that by the addition of polymer powders in accordance with this invention, excellent rheology properties are achieved, which result especially through the addition of urea-aldehyde, triazine-aldehyde, and phenol- aldehyde resin powders. Thus, an even matte finish of the surface is achieved whereby good edge coverage is also achieved simultaneously. These properties can be graduated by varying quantities of the aldehyde resin powders used. In addition, an especially good adhesion to the substrate or to subsequent coats is achieved by the addition of poly acrylonitrile powders (homo- or copolymers). In addition, improved impact resistance results, especially observed in cold temperatures. Thus, the coating agents in accordance with this invention are especially suited for forming rock strike-resistant coatings as used, for example, in motorized vehicle manufacture. These properties also appear in the application of subsequent superimposed structures. These properties can be optimally influenced by the quantity of polyacrylonitrile powder used.

The used polymer microparticles should not be released or drawn from binders, pulverized resin, or from solvents extant in the binders at temperatures up to 80 degrees C. In other words, they should be unmodified under application or manufacturing conditions.

The glass transition temperature is  $\geq 70$  degrees C (measured by DSC) and is selected in such a manner that under

**Column 4**

the manufacturing and application conditions of the coating agents, a softening of the crosslinked or non-crosslinked polymer powders does not occur. In addition, problems during pulverizing (grinding) of the polymer powder when forming a paste, which can lead to an unstable, non-homogenous product. Nevertheless, a welling of polymer powders is thereby avoided.

Since a reworking of the primer cannot always be avoided in the manufacture of coatings, such as grinding, the baked films must exhibit suitable properties; in other words, when touching up with sandpaper, a sufficient stand time must be provided. If the softening of the polymer powders occurs at temperatures that are too low, then the finishing substances quickly become unusable.

A positive effect of the high glass transition temperature can also be observed in the baked film. The polymer powders with a glass transition temperature of  $\geq 70$  degrees C provide good impact resistance.

The particle diameter of the polymer powders used should be sufficiently small in the indicated range of 0.1 to 100  $\mu\text{m}$  depending on the desired coat thickness, so that a smooth and homogenous surface is achieved in the deposited and baked film. A rough, uneven surface often provides good adhesion for subsequent layers, but it is not suitable because of its optical defects, e.g. when used as an automobile primer.

The aldehyde resin powders used in the coating agents in accordance with this invention are highly crosslinked and have no melting point. The polyacrylonitrile powders utilized have a molecular weight of over 100,000. They are not chemically crosslinked and they have no melting point, since they decompose at temperatures above 300 degrees C before they can melt. The polymer powders used are essentially chemically inert; in other words, they do not react with the basic, film-forming resins utilized.

The used polymers can also be manufactured by methods known to specialists and described in pertinent documents. They may be already obtained in manufactured powder form that is then further pulverized to the desired grain size. By conducting suitable reactions, it may also be possible to achieve desired grain sizes from the onset. The obtained powders may be utilized after separation from the reaction medium, or they may also be obtained in the form of aqueous suspensions. If applicable, utilized suspensions do not have to be stable in storage; they may sediment. To be used in the coating agents in accordance with this invention, they are ground to an aqueous paste (pulverized) that



## Column 5

remains stable for longer periods of time. For grinding, conventional pulverized binders may be used as well as a portion of the binder or even a portion of the film-forming resin or crosslinker.

The particle size distribution of the polymer powder used has a widely varying range. Specialized properties, such as rheology, can be specifically influenced by their composition if applicable. One must only ensure that the maximum particle diameter does not result in a deteriorated surface of the deposited, baked lacquer film.

The utilized polyacrylonitrile powders can be manufactured according to conventional processes. Examples of processes familiar to specialists are emulsion polymerization or suspension polymerization of acrylonitrile or methacrylonitrile as described in *Chemische Technologie* (Chemical Technology) by Winacker-Kuechler, Vol. 6, *Organische Technologie 2* (Organic Technology), Karl Hansa Verlag (Publishing company), Munich-Vienna, 1962. The polyacrylonitrile-polymer powders in accordance with this invention contain at least 70% acrylonitrile and/or methacrylonitrile. In addition, one or several copolymerization-capable monomers can be added to the acrylonitrile and/or methacrylonitrile for the manufacture of copolymers. Examples are acrylic esters or methacrylic esters of C<sub>1</sub> to C<sub>22</sub> alcohols, e.g. methyl methacrylate, butyl methacrylate, octyl methacrylate, ethylacrylate, isobutyl acrylate, (meth)acrylic esters of perfluorinated C<sub>1</sub> to C<sub>22</sub> alcohols, vinyl aromates with up to 20 C-atoms, e.g. styrene, vinyl toluene, esters of maleic acid or fumaric acid with C<sub>1</sub> to C<sub>22</sub> alcohols, vinyl chloride, ethylene, and butadiene.

In addition, unsaturated carbonic, sulfonic, or phosphonic acids and their esters, for example, can be used as co-monomers, such as crotonic acid, itaconic acid, vinyl sulfonic acid, acrylamidopropyl-methane sulfonic acid, vinyl phosphonic acid, and their esters. Suitable co-monomers also include unsaturated primary, secondary, and/or tertiary amines, such as dimethylamino-neopentylmethacrylate, dimethylamino-neopentylacrylate, 2-N-morpholinoethylmethacrylate, 2-N-morpholinoethylacrylate or also amides of acrylic or methacrylic acid, such as acrylamide, dimethylmethacrylamide or methyl butylacrylamide.

In addition, other functional monomers that are co-polymerizable can also be used. They may contain hydroxyl-, silane- or epoxy groups, such as vinyltrimethoxysilane, vinyltributoxysilane, methacryloxypropyltrimethoxysilane, vinyltris(methoxyethoxy)silane, vinyltriacetoxysilane, hydroxyethyl methacrylate, hydroxybutyl acrylate, glycidyl acrylate, glycolylmethacrylate or polyhydroxyethylacrylate also.

The polyacrylonitrile powders used according to this invention should contain at least 70% acrylonitrile and/or

## Column 6

methacrylonitrile by weight (in relation to the utilized monomers), and preferentially above 90%. Selecting the corresponding monomers can influence the properties of the polyacrylonitrile powders, such as the glass transition temperature. The melting behavior can also be influenced. The particle size distribution can be influenced by the selected manufacturing process or its procedural parameters.

In the manufacture in aqueous suspension, suitable, non-ionic, anionic, or cationic emulsifiers are also generally used. Other conventional protective colloids can also be used such as cellulose ether, polyvinylalcohols, and polyvinylpyrrolidones. Initiating a radical polymerization occurs using conventional radical chain-initiating compounds, such as azo compounds, peroxides, peresters, and percarbonates. Examples of conventional initiator systems are azoisobutyronitrile, benzoyl peroxide, dicyclohexylperoxydicarbonate, hydrogen peroxide, sodium sulfate or tertiary butylhydroperoxide.

The selection of monomers, co-monomers and conventional adjuvants results in such a manner that the requirements of the polyacrylonitrile powder, such as particle diameter, glass transition temperature, molecular weight, as well as solubility behavior are achieved. After manufacture, the polyacrylonitrile polymers can either be further processed in aqueous suspensions (e.g. dispersed with paste resin), or they can be dried to a powder and then if applicable used for purposes according to this invention once it has been further pulverized.

The crosslinked aldehyde polymer powders can be manufactured through a reaction with urea, triazine and/or phenol with aldehyde, preferentially with formaldehyde or formaldehyde-releasing compounds. The conditions regarding the quantities of reaction partners used, reaction temperature, and the reaction medium in which the reaction is conducted, can be selected in such a manner that crosslinked, unmelttable compounds result. Specialists will be familiar with such conditions.

Crosslinked triazine resins, including preferentially crosslinked polymer compounds comprising melamine aldehyde, benzoguanamine aldehyde, and acetoguanamine aldehyde, crosslinked urea resins and crosslinked phenol resins are described for example in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Vol. 2, *Makromolekular Stoffe* (Macromolecular Substances) in the chapters "Polyaddition- or Polycondensation-Products of Carbonyl and Thiocarbonyl Compounds" on pages 193 to 385.

Crosslinked phenol aldehyde resins are described for example also under the key word [illegible] in "*Chemie der Phenolharze*" (Chemistry of the Phenol Resins) by K. Hultsch, Springer Verlag, 1950.

Obtained unmelttable polymer compounds can

**Column 7**

be brought to the desired size, whereby grinding processes are preferred with known grinding accessories for particle comminution.

The synthetic powders used are essentially free of ionic groups; in other words, ionic groups are not required for further processing of electro-deposition coating agents. However, the powders may also comprise ionic groups or acidic or basic groups to achieve desired properties, such as improved dispersion stability. Synthetic resin powders with acidic groups can be used, just like non-ionic powders, for anodic and cathodic depositable electro-deposition coating agents; those with basic groups can also be used for anodic and cathodic depositable electro-deposition coating agents.

The binders for the systems depositable at the anode or cathode are the conventional electro-deposition binders or binder combinations. They are depositable on the cathode if they carry positively charged ionic substituents or substituents that can be converted to ionic groups. They are depositable at the anode if they carry negatively charged substituents or substituents that can be converted into negatively charged groups.

The binders for anodic depositable immersion coats contain acidic basic resins, whose acid number can lie between 35 and 300, and whose average molar mass can lie between 300 and 10,000 g/mol. Acidic groups include  $-\text{PO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  and/or preferentially  $-\text{COOH}$ . Basic compounds are used as neutralization agents, e.g. primary, secondary, or tertiary amines with aliphatic and/or aromatic residues, such as ammonia.

Basic resins for example are reaction products from maleic anhydrides with drying and semi-drying fatty oils and with synthetic oils such as polybutadiene oil, polyester resins, epoxy resin esters, polyurethane resins and poly(meth)acrylate resins. The basic resins can be self- or outwardly crosslinking. Triazine resins, phenol resins, and/or blocked isocyanates can be used as crosslinking agents. Binders of this type are extensively described in source material, e.g. DE-A-28 24 418.

To manufacture the cathodic, depositable immersion coating in accordance with this invention, the conventional binders and crosslinking agents used in electro-deposition can be utilized. For example, self-crosslinking, film-forming basic resins are possible, as are basic, film-forming resins that require an additional conventional crosslinking agent or combinations thereof. The process deals with resins that contain ionic or post-neutralization ionic groups.

Examples of the basic resins used in coating baths

## Column 8

are described in EP-A-O 082 291, EP-A-O 234 395, or EP-A-O 209 854. They are primary, secondary, or tertiary amino groups comprising aminoepoxy resins with an amino number between 45 to 120 and a hydroxyl number from 50 to 500. The high count of the amino number influences the solubility of the resin, as well as the quality of the surface of the baked lacquer film. The reactive hydroxyl groups and if applicable the reactive amino groups are essential for the crosslinking reaction. Their number is at least 2, preferentially at least 4 per molecule. If the degree of crosslinking is too low, the films will be sensitive to outside influences after crosslinking. Epoxy resins also include epoxy group-containing, aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbons that must be manufactured through epoxidation with peracids. The amino groups are added as required through the addition of NH reactive compounds with the epoxy groups of the resin. They should not be used in excess quantities in order to prevent possible contamination with low-molecular count NH products and side reactions.

Additional, usable binders also include reaction products of bisphenols, such as bisphenol A or F with primary amines and formaldehyde. These can be reacted with conventionally semi-masked isocyanate as reaction product from an aliphatic and/or aromatic di- or polyisocyanate and a primary amine. Aliphatic amines and/or alkanolic amines can be used as amines. The reaction products should comprise on average one secondary amino group per molecule. If applicable, existing OH-groups can be reacted with an epoxy compound and/or additional isocyanate groups.

Other usable binders for example are described in EP-A-O 261 385. They can be obtained through copolymerization of glycidyl(meth)acrylates or alkylglycidyl ethers with unsaturated monomers. Unsaturated, olefin monomers include saturated linear or branched acrylic or methacrylic ester, styrene, or also functionalized acrylic acids and/or methacrylic esters. The amino groups required for solubility can be introduced through reacting the epoxy group with secondary amines or aminoalcohols. An additional possibility consists by means of mono-polymerization of linear, cyclic secondary or tertiary nitrogen-containing (meth)acrylic compounds in the ester group.

The resins can be self- or outwardly crosslinking. Triazine resins, blocked isocyanates, trans-esterifiable or trans-amidatable crosslinkers or crosslinkers with terminal double bonds are suitable crosslinking compounds.

**Column 9**

These crosslinking agents are common and described in pertinent literature.

Triazine-based crosslinkers are described in EP-A-O 246 786, for example. Suitable isocyanate compounds are described in "*Farbe und Lacke*" (Colors and Paints), 12, 1983, p. 928 ff. They are conventional di- or polyisocyanates based on aliphatic and/or aromatic isocyanates or combinations thereof that are reacted with known blocking agents such as alcohols, phenols, oximes, lactames, hydroxymethacrylates, alkanolamines, substituted secondary amines or aromatic alcohols. Crosslinkers of the transesterification or transamidating types are described in DE-A-34 36 345. They react with binders that comprise active hydrogen atom-carrying heteroatoms in the binder system, such as OH-, SH-, and NH-groups. They can also crosslink by reacting with carbonic esters or amides.

The resins can be used as single components (self-crosslinking) or as combinations. To do so, they are partially neutralized as a solvent-containing form with the required quantity of conventional acids, e.g. formic acid, acetic acid, alkylphosphoric acid or lactic acid, and can then be dispersed in water. For specialized purposes, one can use multi-basic acids, such as phosphoric acid or citric acid.

Basic resins or combinations of basic resins that consist of at least 30% amino epoxy resins by weight are preferential. Amino epoxy resins based on bisphenol A-amino epoxies are especially advantageous. These are then reacted with conventionally masked isocyanates or transesterification hardeners or a combination of both.

To work the polymer powders in accordance with this invention into the coating agent, the polymer powders are ground (pulverized) to a paste. In doing so, it is possible to work the polymer powders to be used together with the binder, the water-dispersible, film-forming resin, the crosslinker or portions thereof and/or a pulverized resin (paste resin) into a paste, whereby solvents may also be added if applicable. This results for example by dispersing in a fast-turning stirring apparatus. Thereupon, one can further grind on a suitable set of machines, even after temporary storage. Any missing binder, resin, crosslinker, pigment and/or bath components can be added and if applicable, be further ground. The desired coating agent composition can be manufactured through neutralization with a suitable quantity of neutralizing agents and adding water.

According to an additional method, one can first reduce the conventional film-forming resins after

**Column 10**

neutralization in the water phase by forming a solution or dispersion. The polymer powders are then introduced into the dispersion as a paste.

When the utilized polymer powders in accordance with this invention are not ground into a paste in the binder, binder components, or portions thereof, then the paste resins or pulverized resins are used as they are conventionally utilized in the manufacture of pigment pastes as pulverized binders. These types of pulverized binders are described in EP-A-O 107 088, EP-A-O 183 025 or EP-A-O 270 877, for example. These deal with binders that have a high moistening capability for pigments and fillers. They should be well compatible with the binders of the aqueous coating agent and not modify the properties of the binder mixture. If applicable, they may also crosslink with the binder by means of functional groups.

For example, these are reaction products from modified polyepoxies, preferentially based on aliphatic or aromatic dioles, such as polyalkylene glycol or bisphenol A or phenolnovolacs, with primary and/or secondary amino groups of aliphatic mono- and/or diamines. These compounds can be further modified, e.g. to oxazolidine ring-containing compounds or reacted by means of H-reactive groups, such as OH or NH with isocyanate group-containing compounds.

Additional examples are products based on polyepoxies from aromatic or aliphatic dioles, which if applicable, are modified with functional groups, such as ester or masked isocyanate groups, which can be reacted with polyphenols. These compounds are further reacted with primary or secondary or tertiary amines, such as alkylamine, dialkylamine, alkanolamine, and trialkylamine or in the side chain of functionalized compounds.

Acidic or basic groups, made soluble with neutralizing agents (basic or acidic), are introduced into the molecules to make the pulverized binders soluble. For example, amino groups are introduced that are either neutralized with a conventional acid or reduced to quaternary ammonium groups through reactions. Solubility is influenced by the number of acidic or basic groups, e.g. of the amino functionalities.

The number of OH groups still has an influence on dispersibility in water.

These aqueous pastes can be manufactured for example by mixing conventional pigmented pulverized resins released in organic solvents with a quantity of acid required for neutralization, reduced with fully desalinated water

**Column 11**

and additional adjuvants, such as wetting agents or solvents in a thinly viscous, aqueous dispersion, and then pigments are worked in with a fast-turning stirring apparatus. It is also possible to use a percentage of the film-forming resin.

Besides the polymer powders, binders, and if applicable crosslinkers, the aqueous coating agents in accordance with this solution comprise if applicable conventional paint additives, pigments and solvents. Conventional pigments and fillers can be used as pigments, such as carbon black, titanium dioxide, finely dispersed silicon dioxide, aluminum silicate, metallic effect components, organic and inorganic color pigments, anti-corrosion pigments, such as lead and chromate compounds. The pigments and fillers can be made into pastes along with the utilized polymer powders in accordance with this invention. However, they can also be separated and made into pigment pastes, whereby the same binders, binder components or paste resins can be used, as they are also utilized for pulverizing the polymer powders used in accordance with this invention.

The pastes thus manufactured (pastes with the polymer powders used in accordance with this invention, pigment pastes and/or polymer powders and pigment-containing pastes) are mixed to adjust a usable pulverization viscosity with completely desalinated water or solvents and then ground in a conventional, suitable machine. If applicable, additional additives can be added after dispersing. The resulting pastes are aqueous and have a low specific weight. They have a high solids content, but exhibit high storage stability in relation to sedimentation and viscosity.

From an aqueous dispersion of the binders and the pigment pastes, electro-deposition baths can then be prepared. These are diluted to the desired solids content with water and can then be used as coating baths for metallic or conductive substrates by means known to specialists. Dense, homogenous electro-deposition coatings result after blending of the deposited film and crosslinking. These distinguish themselves through a good surface, good edge covering, good stone-chip resistance, and a low density. The low density of the coating baths results in a very low tendency to sedimentation and high productivity.

The blending and crosslinking can occur at room temperature or at higher baking temperatures. It is also possible to apply one (or more) additional layer(s) on this coat. Crosslinking may be done after every individual coat,

**Column 12**

or it is coated wet-on-wet and one single baking process is conducted.

For example, according to this invention, a topcoat or a filler and additional coats can be applied to the coat electrically deposited in an aqueous solution or dispersion, before or after the baking process. The following paint build-up is suited for automobile bodies, whose painting is intended to indicate metal defects: cathodic deposited electro-deposited primer, filler (aqueous or non-aqueous), aluminum particles and pigments and/or dye-containing base coat (aqueous or non-aqueous), and transparent top-coat (aqueous or non-aqueous, or made of powdered paint). An aqueous or non-aqueous stone chip-resistant middle coat can be applied to the primer if applicable before applying the filler.

In addition to painting automobile bodies, the coating agents in accordance with this invention are also suited for industrial purposes, for example for the painting of refrigerators, washing machines, office furniture, agricultural machinery, construction machinery, screws, springs, and motorized vehicle accessory parts.

In the following examples, all percentages and portions relate to weight. The solids content is determined according to DIN 53 at 150 degrees C.

**Manufacture of binders:****Example 1**

In accordance with EP-A-12 463, 391 g diethanolamine, 189 g 3-(N,N-dimethylamino)-propylamine and 1,147 g of an adduct made of 2 mol 1.6-hexandiamine and 4 mol glycidyl ester of versatic acid (Cadura® E 10 by Shell) to 5,273 g bisphenol A epoxy resin (epoxy equivalent weight approx. 475) in 3,000 g ethoxypropanol. The reaction mixture is held for 4 hours at 85 – 90 degrees C while being stirred and then for an hour at 120 degrees C. Then, it is diluted to a solids content of 80% with ethoxypropanol.

**Example 2**

228 parts bisphenol A (1 mol) is reacted with 260 parts diethylaminopropylamine (2 mol) and 88 parts paraformaldehyde (91%; 2 mol) in the presence of 131 parts toluene as azeotropic transfer agents to a separation of 42 parts reaction water. After adding 152 parts diethyleneglycoldimethylether and cooling of the product to 30 degrees C, 608 parts (2 mol) of a 2-ethylhexanol half-blocked toluylendiisocyanate were added within 45 minutes. After reaching an NCO value of almost zero, 1,400 parts of this solution are



**Column 13**

mixed with a solution of 190 parts of an epoxy resin based on bisphenol A (epoxy equivalent weight approx. 190) and 250 parts (1 mol) of a glycidyl ester of a saturated tertiary C<sub>9</sub> to C<sub>11</sub> monocarbonic acid in 389 parts diethyleneglycoldimethylether and reacted at 95 to 100 degrees C to an epoxy number of 0.

**Example 3**

- a) 832 parts of the monocarbonate of Epicote 828 are mixed with 830 parts Capa 205 and 712 parts diglycoldimethylether and brought to a reaction at 70 to 140 degrees C with approx. 0.3% BF<sub>3</sub>-etherate until an epoxy number of 0 is reached. To this product (solids content 70%, 2 equivalent carbonates) are added 307 parts of a reaction product comprised of 174 parts toluylendiisocyanate (2 equivalent NCO) with 137 parts 2-ethylhexanol supplemented by 0.3% benzyltrimethylammoniumhydroxide (Triton B) with an NCO content of approx. 12.8% at 40 to 80 degrees C in the presence of 0.3% Zn-acetylacetonate as catalyst. It is reacted to reaching an NCO value of approx. zero and then it is adjusted with diglycoldimethylether to a solids content of approx. 70%.
- b) To 1,759 parts of a bicarbonate based on Epicote 1001® are added 618 parts of a reaction product comprised of 348 parts toluylendiisocyanate (80% 2.4 isomers; 20% 2.6 isomers) with 274 parts 2-ethylhexanol supplemented by 0.3% benzyltrimethylammoniumhydroxide as catalyst with a residual NCO content supplemented through catalysis of 0.3% Triton B®. The reaction is continued until reaching an NCO value of approx. 0. The product has a solids content of 70%. 622 parts of the reaction product comprised of 137 parts 2-ethylhexanol with 174 parts toluylendiisocyanate supplemented with benzyltrimethylammoniumhydroxide catalyst (0.3%) are added to 660 parts bi-hexamethylene triamine dissolved in 2,315 parts methoxypropanol at a temperature from 20 to 40 degrees C and reacted until reaching an NCO content of approx. 0. Then 4,737 parts of the reaction product b) and 3,246 parts of the reaction product a) (respectively 70% in diglycoldimethylether) are added and brought to a reaction at 80 to 90 degrees C. The reaction is terminated upon reaching an amine number of approx. 32 mg KOH/g. The resulting product has a solids content of 60%.

**Example 4**

768 g of trimellitic anhydride and 2,000 g of a glycidyl ester of a branched, tertiary C<sub>10</sub>-monocarbonic acid (Cadura E10®) are carefully heated to 190 degrees C while being stirred,

**Column 14**

whereby beginning at 90 degrees C, an exothermic reaction begins. The reaction product is cooled to 140 degrees C and mixed with 2.75 g N,N-dimethylbenzylamine. The reaction product is kept at 145 degrees C until an acid number of less than 3 mg KOH/g is reached. If necessary, a calculated quantity of Cadura R E10 is added. The reaction product is diluted with 2-butoxyethanol to a 60-% solids content.

**Example 5**

160 g caprolactam are added at 70 degrees C to 431 g of a solution (75% in ethylacetate) of a reaction product consisting of 3 mol toluylendiisocyanate with 1 mol trimethylolpropane (Desmodur L®). The reaction mixture is then kept at 70 degrees C until the NCO content has practically dropped to zero. Then 2-butoxyethanol (204 g) is added and the ethylacetate is distilled off using a column until reaching a solids content of 70%.

**Example 6**

647 g of a reaction product comprised of 800 g linseed oil and 200 g maleic anhydride (mix and heat to 200 degrees C using inert gas until a sample with dimethylamine gives no color reaction) are reacted with 162 g colophonium maleic anhydride glycerine ester (Alresat KM 201®) for one hour at 160 degrees C and neutralized in 82 g triethylamine below 100 degrees C. The resulting product is dispersed in 1,946 g water.

**Manufacture of binder dispersions:****Example 7**

A mixture is produced from 300 g of a resin according to Example 1 and 700 g of a resin according to Example 2 (in relation to the solids content). This is extensively freed of solvents, mixed with 45 g lactic acid (50%) and transformed under heat with completely desalinated water in a dispersion with a solids content of approx. 43%.

**Example 8**

550 g of a resin according to Example 1, 79 g of a resin according to Example 4 and 1,740 g of a resin according to Example 3 are mixed. This mixture is extensively freed of solvents through distillation in a vacuum, mixed with 63.5 g 20%-formic acid while stirring, and then reduced to a dispersion with a solids content of approx. 38% by means of diluting with completely desalinated water.

**Column 15****Manufacture of pigment pastes:****Example 9**

180 g dibutyltin oxide and 295 g basic lead silicate are added to 110 g 2-butoxyethanol, 10 g 2.4.7.9-tetramethyl-5-decin-4.7-diole, 11 g acetic acid, 310 g of a binder according to EP-A-O 183 025, Example 3 (55% in 2-butoxyethanol) and 340 g completely desalinated water while stirring vigorously. This paste is adjusted to a suitable viscosity with approx. 100 g ethoxypropanol and then ground to the required grain size on a pearl mill.

**Example 10**

Under high-speed mixing, 9.5 g formic acid (50%), 518 g of a commercially available crosslinked urea formaldehyde powder with a glass transition temperature of 85 degrees C and a grain size of  $< 1$  to  $22\text{ }\mu\text{m}$  are added to 233 g of a paste resin according to EP-A-O 183 025, Example 3, 55% in 2-butoxyethanol and mixed with 1,150 g completely desalinated water and ground on a pearl mill. After grinding and while being well stirred, 730 g of a paste according to Example 9 and 1,150 g completely desalinated water are added. The result is a stable pigment paste whose solids content can be adjusted if required.

**Example 11**

One proceeds as in Example 10 with the condition that only 345 g of urea formaldehyde powder and also 173 g of a commercially available polyacrylonitrile powder with a content of approx. 7% acrylic acid methyl ester with a Tg (glass transition temp. according to DSC) of over 90 degrees C, a molecular weight of  $> 100,000$  and a grain size of  $< 1$  to  $95\text{ }\mu\text{m}$  are used. The obtained paste is correspondingly ground to the required grain size and adjusted to a suitable storage viscosity with water.

**Example 12**

One proceeds as in Example 10 with the change that only 172 g of a urea formaldehyde powder are used together with 72 g of a high-molecular count, commercially available polyacrylonitrile powder with approx. 0.7% acrylic acid methyl ester as co-monomer with a molecular weight of 400,000, a Tg (according to DSC) of 75 degrees C and a grain size distribution of 3 to  $12\text{ }\mu\text{m}$  and 174 g titanium dioxide. The result is a stable pigment paste.

**Column 16****Example 13**

175 g of a paste resin according to EP-A-O 183 025, Example 3 (55% in butylglycol) is mixed with 5 g of acetic acid (100%), 800 g completely desalinated water, 300 g of a paste according to Example 9, 400 g of a polyacrylonitrile powder similar to Example 12 and 30 g carbon black on a fast-turning stirring apparatus, e.g. a dissolver. After adjusting the viscosity with approx. 60 g water, the required grain size is ground on a pearl mill; if required, the storage viscosity can be adjusted subsequently.

**Production and application of anodic separable paints:****Example 14**

500 g of a resin according to Example 6 are mixed with 48 g of a urea formaldehyde powder similar to Example 10 and with 72 g of a polyacrylonitrile powder similar to Example 11 and ground on a pearl mill. One then dilutes with 1,100 g of the binder according to Example 6 and produces an anodically depositable lacquer with 1,400 g completely desalinated water. This lacquer is deposited under conventional conditions. The result is a homogenous, smooth, and elastic film.

**Production and application cathodic separable paints:****Example 15**

1,100 g of a dispersion according to Example 7 are diluted with 1,540 g completely desalinated water and 360 g of a paste according to Example 10 are added while stirring vigorously. By known means, steel sheets are coated at the cathode and baked at 180 degrees C for 30 minutes.

The film surface (20  $\mu\text{m}$ ) is smooth, homogenous, and evenly matte. The edges of the substrate are evenly covered.

**Example 16**

1,100 g of a dispersion according to Example 7 are diluted with 1,540 g completely desalinated water and while stirring mixed with 380 g of a paste according to Example 11. Steel sheets are coated at the cathode and baked as in Example 15 to a film thickness of approx. 20  $\mu\text{m}$ . The film is smooth, tough, elastic, and evenly semi-matte.

**Example 17**

1250 g of a dispersion according to Example 8 are diluted with 1,200 g of completely desalinated water

**Column 17**

and then mixed with 360 g of a paste according to Example 12. The solids content is adjusted to approx. 19% with water. Steel sheets are coated in this cathodic immersion coating bath and crosslinked similar to Example 15. The dry coat thickness is 30  $\mu\text{m}$ . The surface is homogenous, smooth, elastic, tough, and semi-matte. Adhesion to the substrate is good.

**Example 18**

550 g binder from Example 1, 31 g binder from Example 4, and 169 g binder from Example 5 are mixed in the dissolver with 3.7 g formic acid (50%) per 100 g solids content; 400 g of a paste according to Example 13 are added and then slowly diluted with 1,900 completely desalinated water. After stirring for at least 24 hours, the steel sheets are coated and baked at 165 degrees C for 30 minutes. The surface is homogenous, smooth, tough and elastic.